

Revêtement pour une pièce mécanique comprenant au moins du carbone amorphe hydrogéné et procédé de dépôt d'un tel revêtement.

5 **Domaine technique de l'invention**

L'invention concerne un revêtement pour une pièce mécanique comprenant au moins une couche externe en carbone amorphe hydrogéné.

10

État de la technique

Pour améliorer la résistance à l'usure et aux frottements de pièces mécaniques, il est possible de les revêtir d'un film en carbone amorphe hydrogéné, également appelé DLC (« Diamond Like Carbon »). Le carbone amorphe hydrogéné présente, en effet, une très grande dureté, un module d'Young élevé et les coefficients de frottement et d'usure sont extrêmement bas. De plus, le film en carbone amorphe hydrogéné est très peu rugueux et très peu poreux et il a une énergie de surface basse.

20

Cependant, le film en carbone amorphe hydrogéné présente des contraintes intrinsèques très élevées, de l'ordre de plusieurs GPa. Ces contraintes élevées pouvant détériorer l'adhésion du film sur une pièce mécanique, notamment en acier, elles ne permettent pas de réaliser des dépôts de plus de 5 micromètres d'épaisseur. De plus, le carbone amorphe hydrogéné a une stabilité thermique relativement faible, ce qui empêche d'utiliser un revêtement en DLC pour des températures supérieures à 250°C. Le coefficient de friction du DLC augmente également en fonction du taux d'humidité dans l'atmosphère. À titre d'exemple, le coefficient de friction d'un film de carbone amorphe hydrogéné déposé sur de

l'acier augmente graduellement de 0,05 dans une atmosphère sèche jusqu'à 0,3 dans une atmosphère à 100% d'humidité.

Certains ont tenté d'améliorer les propriétés du DLC en le dopant avec des éléments métalliques ou non métalliques. Ainsi, l'ajout de 10 à 20% atomique de silicium dans du carbone amorphe hydrogéné permet de diminuer les contraintes internes jusqu'à une valeur proche de 1GPa, sans toutefois augmenter significativement le coefficient de frottement. De plus, l'ajout de silicium augmente la stabilité thermique du film de DLC tout en diminuant la dépendance du coefficient de friction par rapport au taux d'humidité.

La demande de brevet WO-A-00/47290 propose d'ajouter des atomes de silicium dans une couche en DLC de manière à modifier la couleur du revêtement, en diluant la concentration du carbone. Ainsi, un revêtement décoratif composite pour substrat métallique, d'une épaisseur totale comprise entre 1 et 25 µm comporte au moins une première couche d'une épaisseur de 0,1 à 15 µm, en carbone amorphe hydrogéné dopé par du silicium dans une proportion de 2 à 40% atomique. Le revêtement peut également comporter une couche additionnelle comprenant des couches en carbone amorphe hydrogéné dopé par du silicium et en carbone amorphe hydrogéné, d'une épaisseur supérieure ou égale à 0,5 µm. La couche en carbone amorphe hydrogéné dopé par du silicium a, cependant, une structure proche de celle du carbone amorphe hydrogéné, la présence des atomes de silicium dans le DLC provoquant la formation de liaisons Si-H destinées à limiter la formation des liaisons C-C de type sp² par rapport aux liaisons C-C de type sp³.

De même, l'ajout d'un dopant métallique comme le tantale, le tungstène, le titane, le niobium ou le zirconium permet de diminuer les contraintes

intrinsèques et la dépendance du coefficient de friction par rapport au taux d'humidité. L'ajout de silicium, de bore, de fluor, d'oxygène ou d'azote permet également d'influencer l'énergie de surface.

5 Il est également possible de palier les défauts du carbone amorphe hydrogéné non dopé, en réalisant un dépôt d'un matériau composite constitué de carbone amorphe hydrogéné et d'oxyde de silicium amorphe. Le matériau composite a des contraintes intrinsèques réduites par rapport au carbone amorphe hydrogéné seul, ce qui permet d'obtenir une meilleure adhésion du film sur de nombreux matériaux constituant la pièce à protéger. De plus, la stabilité thermique est améliorée et le coefficient de friction est réduit. Cependant, la dureté du matériau composite est inférieure à celle du carbone amorphe hydrogéné seul.

10

15 Ce type de revêtement n'est cependant pas facile à mettre en œuvre, notamment pour des pièces mécaniques ayant une forme complexe. Les contraintes intrinsèques du carbone amorphe hydrogéné étant élevées, des revêtements d'une épaisseur supérieure à 5 micromètres ne sont pas réalisables, ce qui peut limiter les performances des revêtements. De plus, la réalisation d'un dépôt en carbone amorphe hydrogéné, dopé ou non dopé ou d'un dépôt constitué par un matériau composite comportant du carbone amorphe hydrogéné, ne peut pas être réalisée à basse température. La mise en œuvre d'un tel dépôt peut également être longue et coûteuse, et ce, pour obtenir des propriétés d'anti-usure, d'anti-frottement et de stabilité thermique,

20

25 qui peuvent être peu satisfaisantes dans certains types d'application.

Objet de l'invention

L'invention a pour but de réaliser un revêtement apte à adhérer parfaitement sur une pièce mécanique pouvant avoir tout type de forme, capable d'être stable thermiquement à des températures élevées, de préférence supérieures à 5 250°C, et ayant, notamment, des propriétés anti-usure et anti-frottement élevées.

Selon l'invention, ce but est atteint par le fait que le revêtement est constitué par 10 une première couche en carbure de silicium amorphe hydrogéné destinée à être en contact avec la pièce mécanique, un empilement constitué par une alternance de couches respectivement en carbone amorphe hydrogéné et en carbure de silicium amorphe hydrogéné étant disposé entre la première couche et la couche externe.

Selon un développement de l'invention, l'épaisseur totale du revêtement est 15 comprise entre 10 et 20 micromètres.

Selon un mode de réalisation préférentiel, l'épaisseur de la première couche est 20 comprise entre 150 et 300 nanomètres.

Selon une autre caractéristique de l'invention, l'épaisseur de la couche externe est comprise entre 0,5 et 2 micromètres.

25 L'invention a également pour but un procédé de dépôt d'un revêtement pour une pièce mécanique, facile à mettre en œuvre, peu coûteux et pouvant être réalisé à basse température.

Selon l'invention, ce but est atteint par le fait que le procédé consiste à déposer, successivement, dans une même enceinte de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma :

- une première couche en carbure de silicium amorphe hydrogéné,
- une alternance de couches respectivement en carbone amorphe hydrogéné et en carbure de silicium amorphe hydrogéné,
- et une couche externe en carbone amorphe hydrogéné.

5

10 Description sommaire des dessins

D'autres avantages et caractéristiques ressortiront plus clairement de la description qui va suivre de modes particuliers de réalisation de l'invention donnés à titre d'exemples non limitatifs et représenté à la figure unique annexée.

15

La figure unique est une représentation schématique, en coupe, d'un revêtement pour une pièce mécanique selon l'invention.

20

Description de modes particuliers de réalisation.

25

Comme représenté à la figure unique, un revêtement 1, ayant, de préférence, une épaisseur totale comprise entre 10 et 20 micromètres, est déposé sur une pièce mécanique 2 de manière à protéger la surface de la pièce 2 contre l'usure et contre les frottements. Le revêtement 1 comporte une première couche 3 en carbure de silicium amorphe hydrogéné, un empilement de couches 4 et une couche externe 5 en carbone amorphe hydrogéné (DLC). La première couche 3 est disposée sur la surface de la pièce mécanique 2 et a, de préférence, une épaisseur comprise entre 150 et 300 nanomètres tandis que la couche externe

5 en carbone amorphe hydrogéné a une épaisseur comprise entre 0,5 et 2 micromètres. Par carbure de silicium amorphe hydrogéné, également noté SiC :H ou a-Si_{1-x}C_x :H, x étant, de préférence, de l'ordre de 0,5, on entend un composé amorphe de carbure de silicium dans lequel est incorporée une proportion en hydrogène plus faible que les proportions en silicium et en carbone. Un tel composé ne comporte pas de liaison de type C-C mais uniquement des liaisons de type Si-C, Si-H et C-H.

L'empilement 4 est constitué par une alternance de deux couches 4a et 4b, respectivement en carbone amorphe hydrogéné (DLC) et en carbure de silicium amorphe hydrogéné (SiC :H ou a-Si_{1-x}C_x). Dans l'empilement 4, chaque couche 4a en carbone amorphe hydrogéné a, de préférence, une épaisseur comprise entre 10 et 150 nanomètres tandis que chaque couche 4b en carbure de silicium amorphe hydrogéné a, de préférence, une épaisseur comprise entre 5 et 50 nanomètres. L'empilement comporte, ainsi, un très grand nombre de couches, qui est, de préférence, compris entre 400 et 1000.

20 Un tel revêtement permet, grâce à son épaisseur et sa structure, d'obtenir des performances mécaniques très élevées et notamment des résistances à l'usure et aux frottements très importantes par rapport à un revêtement ne comportant qu'une seule couche en carbone amorphe hydrogéné. De plus, le carbure de silicium amorphe hydrogéné est connu comme isolant thermique. Ainsi, les couches 4b et 2, en carbure de silicium amorphe hydrogéné, permettent de protéger thermiquement les couches adjacentes 4a et 5, en carbone amorphe hydrogéné, qui sont peu stables thermiquement pour des températures supérieures à 250°C.

25 Un tel revêtement peut donc être déposé sur une pièce mécanique destinée à être soumise à des températures supérieures à 250°C, comme les pistons de

moteur par exemple et notamment ceux utilisés en Formule 1. Le carbure de silicium amorphe permet également d'améliorer l'adhésion du revêtement sur la pièce mécanique et les couches constituant le revêtement sont particulièrement denses, homogènes et adhérentes entre elles.

5

Un tel revêtement présente également l'avantage d'être facilement et rapidement mis en œuvre. Ainsi, pour réaliser le dépôt d'un tel revêtement sur une pièce mécanique, les couches sont, de préférence, déposées successivement par un même procédé de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (« Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition » ou « PECVD »), dans une même enceinte et de préférence à basse fréquence. Ceci permet notamment de réaliser des dépôts sur des pièces mécaniques ayant des dimensions importantes et/ou de géométrie complexe.

15

Ainsi, dans un mode particulier de réalisation, la pièce mécanique dont la surface est destinée à être protégée, est, préalablement, nettoyée et disposée dans une enceinte de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma. La surface de la pièce mécanique subit ensuite un décapage ionique, consistant à ioniser un gaz inerte tel que l'argon pour former des ions positifs destinés à être bombardés à la surface de la pièce pour la décaper. La première couche en carbure de silicium amorphe hydrogéné est déposée, sous vide, par un dépôt PECVD, ainsi que les couches formant l'empilement et la couche externe en carbone amorphe hydrogéné. Ainsi, le vide limite atteint avant le dépôt de la première couche est de l'ordre de 10^{-3} mbars et la pression dans l'enceinte pendant le dépôt des couches est comprise entre 0,05mbars et 0,5mbars. Le dépôt PECVD successif des différentes couches est, de préférence, commandé et contrôlé pour tout type de moyens informatiques connus, de sorte que l'épaisseur de chaque couche puisse être contrôlée.

Les couches en carbure de silicium amorphe hydrogéné sont, de préférence, réalisées par dépôt PECVD, en utilisant, comme précurseur, du tétraméthylsilane ($\text{Si}(\text{CH}_3)_4$) dilué dans de l'hydrogène ou un mélange de gaz comprenant du silane et du méthane (SiH_4 et CH_4). L'utilisation de tels précurseurs permet, en effet, d'obtenir un composé stœchiométrique de carbure de silicium amorphe hydrogéné ($a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x : \text{H}$ avec $x = 0,5$). Comme indiqué dans l'article de J.Huran ("Properties of amorphous silicon carbide films prepared by PECVD", Vacuum, Vol 47, n°10, pages 1223 à 1225/1996), un tel composé ne possède que des liaisons covalentes Si-C, C-H et Si-H, déjà présentes dans le précurseur et donc aucune liaison C-C. Le carbure de silicium amorphe hydrogéné ne doit, donc, pas être confondu structurellement avec un carbone amorphe hydrogéné dopé par du silicium, comportant, notamment des liaisons C-C de type sp^2 et sp^3 .

Le fait de réaliser successivement le dépôt des différentes couches du revêtement dans une même enceinte PECVD permet de réaliser le revêtement par un même procédé de dépôt et à basse température. Ceci permet de maîtriser la qualité des interfaces entre deux couches adjacentes et de réaliser des dépôts de couches ayant une épaisseur très faible. De plus, cela permet de réaliser une alternance parfaite de couches en carbone amorphe hydrogéné et en carbure de silicium amorphe hydrogéné.

À titre d'exemple, des premier et second revêtements A et B ont été réalisés par un tel procédé de dépôt.

25

Ainsi, un premier revêtement A comporte une première couche 3 en $\text{SiC} : \text{H}$ d'une épaisseur de 225nm, un empilement 4 comportant une alternance de 240 couches en DLC et de 240 couches en $\text{SiC} : \text{H}$ et une couche externe 5 en DLC d'une épaisseur de 1 micromètre. Dans l'empilement 4, chacune des couches

en DLC de l'empilement a une épaisseur de 150 nm, tandis que chacune des couches en SiC :H a une épaisseur de 50nm.

Un second revêtement B comporte une première couche 3 en SiC :H d'une épaisseur de 195nm, l'empilement 4 comporte une alternance de 490 couches en DLC et de 490 couches en SiC :H et la couche externe 5 en DLC a une épaisseur de 1 micromètre. Dans l'empilement 4, chacune des couches en DLC de l'empilement a une épaisseur de 15 nm, tandis que chacune des couches en SiC :H a une épaisseur de 5nm.

Les résultats d'essais mécaniques réalisés sur les premier et second revêtements A et B, ainsi que sur un revêtement C_{ref} comportant uniquement une couche en carbone amorphe hydrogéné de 2 micromètres d'épaisseur sont résumés dans le tableau ci-dessous :

Revêtement	Tests tribologiques		Tests de Nanoindentation	
	Atmosphère sèche	Atmosphère humide	Microdureté H (MPa)	E (GPa)
A	$\mu=0,053$ $V_u=2.10^{-6}$	$\mu=0,094$ $V_u=7.10^{-7}$	20000	180
B	$\mu=0,038$ $V_u=8.10^{-6}$	$\mu=0,088$ $V_u=5.10^{-7}$	18000	140
C_{ref}	$\mu=0,063$ $V_u=4.10^{-8}$	$\mu=0,122$ $V_u=2.10^{-5}$	21000	190

On observe que la microdureté des revêtements A et B est légèrement plus faible que celle du revêtement C_{ref} en DLC mais les revêtements A et B présentent un bon compromis entre une bonne microdureté et un faible coefficient de friction sous atmosphère sèche et sous atmosphère humide, contrairement au revêtement C_{ref} qui présente un coefficient de friction variant fortement en fonction du taux d'humidité.

Jusqu'à présent, l'application industrielle du carbone amorphe hydrogéné en tant que revêtement était limitée par le trop grand compromis devant être fait entre le coefficient de friction et la microdureté. Le revêtement selon l'invention permet donc de palier à cet inconvénient en garantissant à la fois un faible coefficient de friction et une bonne microdureté. De plus, le comportement des revêtements A et B, sous atmosphère humide est meilleur que celui du revêtement C_{ref} .

Un tel revêtement constitué d'un empilement successif de couches respectivement en carbure de silicium amorphe hydrogéné et en carbone amorphe hydrogéné est comparable à une superposition de feuillets de très faible épaisseur en carbure de silicium amorphe hydrogéné et en carbone amorphe hydrogéné, permet d'obtenir une très bonne adhésion sur une pièce mécanique, des caractéristiques anti-usure et anti-frottement améliorées et une bonne stabilité thermique à des températures élevées.

Revendications

1. Revêtement pour une pièce mécanique comprenant au moins une couche externe (5) en carbone amorphe hydrogéné, caractérisé en ce que le revêtement (1) est constitué par une première couche (3) en carbure de silicium amorphe hydrogéné destinée à être en contact avec la pièce mécanique (2), un empilement (4) constitué par une alternance de couches (4a, 4b) respectivement en carbone amorphe hydrogéné et en carbure de silicium amorphe hydrogéné étant disposé entre la première couche (3) et la couche externe (5).
5
10
2. Revêtement selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'épaisseur totale du revêtement (1) est comprise entre 10 et 20 micromètres.
15
3. Revêtement selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'épaisseur de la première couche (3) est comprise entre 150 et 300 nanomètres.
- 20 4. Revêtement selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'épaisseur de la couche externe (5) est comprise entre 0,5 et 2 micromètres.
- 25 5. Revêtement selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'épaisseur de chacune des couches (4b) en carbure de silicium amorphe hydrogéné de l'empilement (4) est comprise entre 5 et 50 nanomètres.

6. Revêtement selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'épaisseur de chacune des couches (4a) en carbone amorphe hydrogéné de l'empilement (4) est comprise entre 10 et 150 nanomètres.
- 5 7. Revêtement selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le nombre de couches (4a, 4b) dans l'empilement (4) est compris entre 400 et 1000.
- 10 8. Procédé de dépôt d'un revêtement pour une pièce mécanique (2) selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il consiste à déposer, successivement, dans une même enceinte de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma :
 - une première couche (3) en carbure de silicium amorphe hydrogéné,
 - une alternance de couches (4a, 4b) respectivement en carbone amorphe hydrogéné et en carbure de silicium amorphe hydrogéné,
 - 15 - et une couche externe (5) en carbone amorphe hydrogéné.
- 20 9. Procédé de dépôt selon la revendication 8, caractérisé en ce que la pression dans l'enceinte, lors du dépôt des couches, est comprise entre 0,05mBar et 0,5mBar.
10. Procédé de dépôt selon l'une des revendications 8 et 9, caractérisé en ce que la pièce mécanique (2) est préalablement nettoyée et subit un décapage ionique.

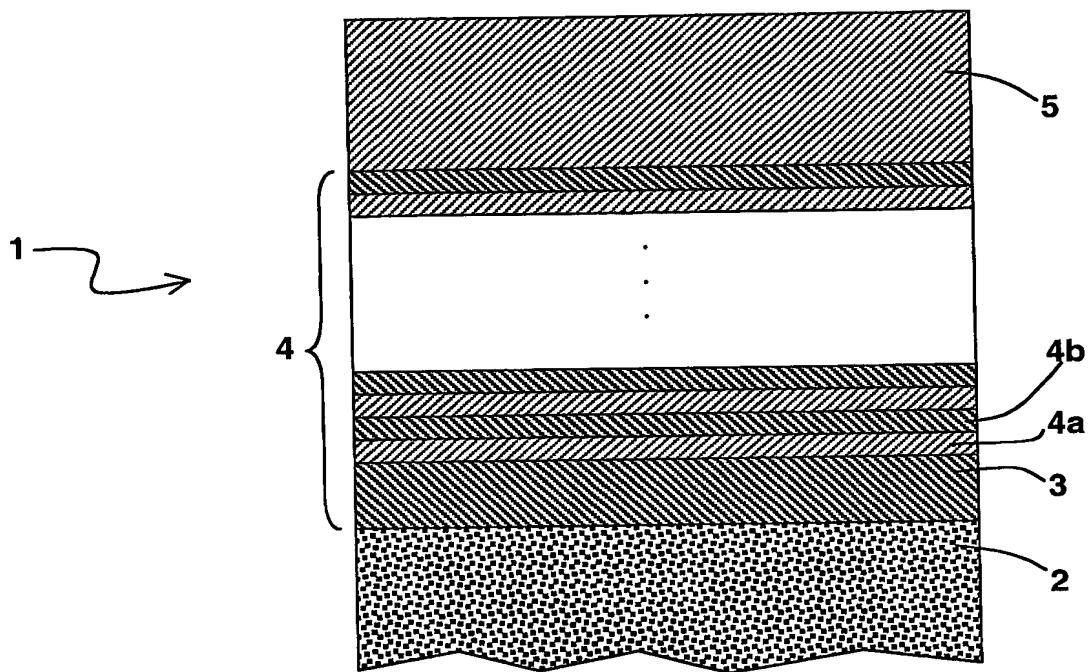


Figure unique

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/FR2004/001486

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C23C16/26 C23C16/02 C23C16/32 C23C16/50

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
A	WO 00/47290 A (DIAMONEX INC) 17 August 2000 (2000-08-17) abstract; claims -----	1-10
A	US 5 900 289 A (HARTMANN ROLF ET AL) 4 May 1999 (1999-05-04) example 2 -----	1,8,10

Further documents are listed in the continuation of box C

Patent family members are listed in annex

* Special categories of cited documents

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority, claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 November 2004

Date of mailing of the international search report

03/12/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P B 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Brisson, O

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

INTERNATIONAL APPLICATION NO

PCT/FR2004/001486

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
WO 0047290	A	17-08-2000	US	2002032073 A1		14-03-2002
			WO	0047290 A1		17-08-2000
			US	2003060302 A1		27-03-2003
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
US 5900289	A	04-05-1999	DE	19544498 A1		13-06-1996
			AT	215133 T		15-04-2002
			DE	59608955 D1		02-05-2002
			EP	0776989 A1		04-06-1997
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale N°
PCT/FR2004/001486

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C23C16/26 C23C16/02 C23C16/32 C23C16/50

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C23C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porte la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no des revendications visées
A	WO 00/47290 A (DIAMONEX INC) 17 août 2000 (2000-08-17) abrégé; revendications	1-10
A	US 5 900 289 A (HARTMANN ROLF ET AL) 4 mai 1999 (1999-05-04) exemple 2	1, 8, 10

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou citer pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent, l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent, l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

24 novembre 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

03/12/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P B 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Brisson, O

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALEDemande internationale N°
PCT/FR2004/001486

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)			Date de publication
WO 0047290	A	17-08-2000	US	2002032073 A1	14-03-2002
			WO	0047290 A1	17-08-2000
			US	2003060302 A1	27-03-2003
US 5900289	A	04-05-1999	DE	19544498 A1	13-06-1996
			AT	215133 T	15-04-2002
			DE	59608955 D1	02-05-2002
			EP	0776989 A1	04-06-1997